

## N-metilisatina: molécula orgánica pequeña con propiedades de semiconductor tipo n

J. F. Martínez Suárez

Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), CONICET-CCT-La Plata, Facultad de Ciencias Exactas, Departamento de Química, UNLP, La Plata, Argentina.

fer18400@gmail.com

Directora: M. V. Mirífico

Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), CONICET-CCT-La Plata, Facultad de Ciencias Exactas, Departamento de Química, UNLP, La Plata, Argentina.  
Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, UNLP, 1 y 47, (1900) La Plata, Argentina

Grupo Colaborador: Fisicoquímica de moléculas orgánicas, electroquímica orgánica y química sustentable del Área Fisicoquímica orgánica y de sistemas Biológicos del Inst. de Invest. Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) CONICET-CCT-La Plata, Facultad de Ciencias Exactas, Departamento de Química, UNLP, La Plata, Argentina.

Tópico: Otros materiales

### Resumen

Las energías de las orbitales moleculares HOMO y LUMO de los compuestos orgánicos son parámetros básicos para el diseño y fabricación de dispositivos electrónicos orgánicos (DEO). Este trabajo presenta los resultados obtenidos para la N-metilisatina (**3**). Se propone un nuevo procedimiento electroquímico de síntesis para **3** (rendimiento molar 100%, eficiencia de corriente 81,3%) La energía del band gap óptico se calculó por espectrofotometría UV-Vis. La energía del LUMO se estimó por voltamperometría cíclica. La energía del nivel electrónico LUMO estimada es -3,54 eV y el valor del band gap óptico es 2,06 eV. Estos valores energéticos sugieren que el compuesto **3** reúne características típicas de un semiconductor orgánico tipo n importantes para el diseño de un material para DsEsOs.

**Palabras clave:** electrosíntesis, voltamperometría cíclica, HOMO, LUMO, band gap óptico

**Keywords:** electrosynthesis, cyclic voltammetry, HOMO, LUMO, optical band gap

### 1. Introducción

El descubrimiento de nuevos materiales orgánicos, polímeros y moléculas pequeñas con propiedades únicas, se enfoca hacia la fabricación de dispositivos electrónicos orgánicos (DsEsOs), con la idea de reemplazar a los convencionales inorgánicos de silicio. Los dispositivos electrónicos orgánicos ofrecen propiedades muy interesantes como son flexibilidad, bajo peso, procesabilidad, bajo costo y biocompatibilidad. [1]

El primer paso en la fabricación de un DEO es la selección de la molécula orgánica adecuada, según su característica semiconductor. [2] Una molécula orgánica puede ser caracterizada como semiconductor tipo *n* o *p*. [3] Un semiconductor tipo *n* posee una gran afinidad electrónica y permite el transporte de electrones. [4] La afinidad electrónica coincide aproximadamente con el valor de la energía del orbital molecular vacío de menor energía (LUMO). [5] Uno de los métodos más útiles para caracterizar los materiales orgánicos y estimar el diagrama de bandas de energía es la voltamperometría cíclica (VC). [6]

En moléculas orgánicas, los niveles de energía de los estados electrónicos corresponden a la energía transportada por la radiación UV o visible, las

moléculas pueden absorber la energía cuantificada transportada por la radiación electromagnética, y promover un electrón desde el orbital molecular HOMO al orbital molecular desocupado de menor energía (LUMO). [7] Estas transiciones permiten estimar el band gap óptico a partir de los espectros UV-Vis. [8]

El objetivo de nuestra investigación es estudiar la característica semiconductor de una molécula orgánica pequeña (**3**, Fig. 1) preparada por un nuevo método de síntesis, con el fin de determinar su utilidad para el desarrollo de dispositivos electrónicos. Los resultados obtenidos en este estudio son alentadores.

### 2. Metodología

#### 2.1. Electrosíntesis de **3**

La síntesis de **3** se realizó mediante una electrolisis a potencial controlado (EPC) de isatina (**1**, Fig. 1) en presencia de yoduro de metilo (CH<sub>3</sub>I). Se agregaron 128mg (0,9 mmoles) de **1** y 75  $\mu$ L (1,2 mmoles) de CH<sub>3</sub>I en 85 mL de una solución de perclorato de sodio (NaClO<sub>4</sub>) 0,05 M en N,N-dimetilformamida (DMF) seca contenida en el compartimento catódico de la celda de electrolisis de compartimientos separados por una placa de vidrio sinterizado. El solvente DMF se secó

con tamiz molecular 4Å. Como electrodo de trabajo se usó una malla de C-vítreo, como electrodo auxiliar una chapa de Platino, y como referencia Ag/Ag<sup>+</sup> (ACN). El potencial aplicado fue de -1,35V (vs. Ag/Ag<sup>+</sup>). El avance de las EPC se realizó por cromatografía en capa fina (CCF) tomando alícuotas (ca. 100 µL) de la solución de electrólisis y por voltamperometría cíclica (VC) reemplazando el electrodo preparativo por uno analítico. Se registró la intensidad de corriente circulada (I) en función del tiempo de electrólisis ( $t_{\text{elect}}$ ). Las electrólisis se dieron por finalizadas cuando  $I_{\text{final}} = 1\% I_{\text{inicial}}$  (carga total circulada: 103,14 Culombios) y por VC y CCF no se observó respuesta del reactivo inicial. La solución catódica resultante se procesó, se eliminó el solvente por destilación a presión reducida (2 mm Hg y 50 °C). Al sólido residual contenido en el balón destilador se le agregaron 20 mL de diclorometano (DCM), y la suspensión se almacenó a 4°C por 24 h. El sólido depositado (NaClO<sub>4</sub>) se separó por filtración. El solvente del extracto orgánico se eliminó a presión reducida en un rotaevaporador a temperatura ambiente (t.a.). El sólido residual resultante se secó hasta peso constante a presión reducida y t.a. y se pesó (140 mg). Su pureza se comprobó por CCF y por cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas (CG-MS). El producto obtenido se identificó como **3** por difracción de rayos-x de un monocristal obtenido por evaporación lenta del solvente (ACN) de una solución diluida del sólido.

## 2.2. Cromatografía en Capa Fina (CCF)

Se utilizaron placas de sílica-gel F254 Merk, y como solvente de desarrollo tolueno/acetona (1:1 v/v).

## 2.3. FT-IR

Los espectros infrarrojos (IR) se registraron en un equipo FT-IR Nicolet 380, equipado con un detector MCT-A criogénico, refrigerado con nitrógeno líquido y purgado con aire seco. Las medidas se realizaron a frecuencias comprendidas entre 4000-400 cm<sup>-1</sup>, las muestras fueron analizadas como pastillas con KBr.

## 2.4. CG-MS

Los análisis GC-MS se llevaron a cabo en un equipo Thermo Quest Trace modelo 2000, sobre una columna capilar ZB-5HT Inferno (5% bifenilo, 95% polidimetil siloxano), de 30 m de longitud, 0,32 mm de diámetro interno y 0,25 micrones de espesor de fase estacionaria y se utilizó Helio como gas portador a 1mL/min. El volumen de muestra inyectada fue de 1 µL de una solución de 8,1 mg del sólido residual (ver 2.1. *Electrosíntesis de 3*) en 5 mL ACN, con un divisor de flujo (Split) de 10 a 250 °C. El horno del GC se programó desde 100 hasta 240 °C en rampa de calentamiento de 10 °C/min. El detector de masas se encontraba con una fuente de ionización electrónica (EI) y en modo de adquisición SCAN a 70 eV.

## 2.5. Caracterización electroquímica

La caracterización electroquímica se realizó por VC dentro de una caja con guantes, en atmósfera de N<sub>2</sub> seco, empleando un potencióstato Wenking POS 73

en una celda de medida de un cuerpo con tres electrodos: un electrodo de trabajo de C-vítreo, un contraelectrodo de platino y un electrodo de referencia de Ag/AgNO<sub>3</sub>. Como electrolito soporte se usó NaClO<sub>4</sub> y como solvente DMF seca.

## 2.6. Espectroscopia UV-Vis

Los espectros UV-Vis se registraron en dos equipos diferentes: un equipo Shimadzu UV-1800 para las disoluciones y para las determinaciones por reflectancia difusa se usó un espectrofotómetro T90 + UV-Vis con una esfera integradora IS19-1. Se usó sulfato de bario como material de referencia.

## 2.7 Difracción de rayos X

Los datos de rayos X del monocristal se obtuvieron con un difractómetro KappaCCD, equipado con un monocromador de grafito, utilizando radiación MoKα (λ=0,71073 Å). La estructura cristalina se resolvió por métodos directos y de Fourier, empleando el programa SHELXL-97. [9] Los átomos diferentes a hidrógeno fueron refinados por anisotropía de la matriz completa de mínimos cuadrados sobre F<sup>2</sup> y la absorción fue corregida por el modelo SHELXS.

## 3. Resultados y Discusión

### 3.1 Electrosíntesis de 3

**3** se sintetizó vía electroquímica. La carga total circulada en el proceso electrolítico equivale a 1 mol de electrones/mol de **1** electrolizada. La reacción fue cuantitativa (Rto. molar ca. 100%). El estudio VC de **1** (ver bajo subtítulo *Caracterización electroquímica*), y los resultados de este trabajo permiten postular el mecanismo de reacción mostrado en el esquema de la Fig. 1. En el primer paso electroquímico la especie electroactiva **1** se reduce y simultáneamente o en una etapa posterior pierde un hidrógeno generándose el anión nucleofílico **2** que reacciona con el CH<sub>3</sub>I para dar el producto final **3**.

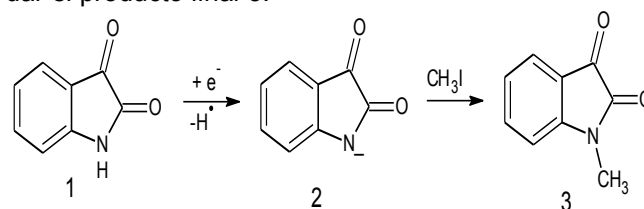


Fig. 1. Esquema de reacción correspondiente a la electrosíntesis de **3**.

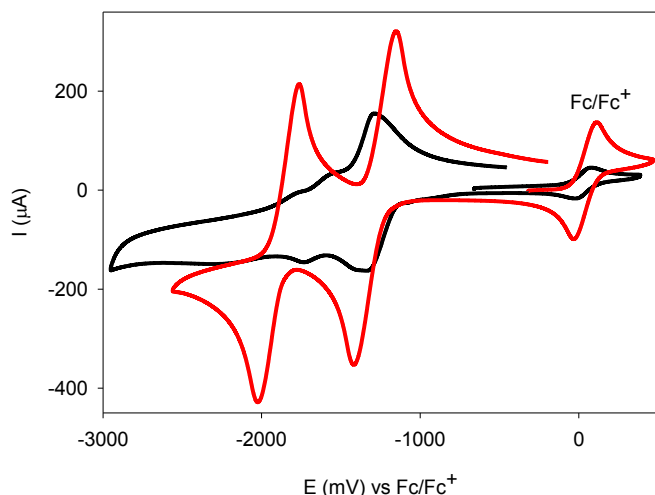
La estructura de **3** se confirmó mediante las técnicas habituales de caracterización en síntesis orgánica.

El espectro FTIR de **3** muestra las bandas características del grupo C<sub>Ar</sub>=C<sub>Ar</sub> a 1612 cm<sup>-1</sup>, C=O a 1731 y 1748 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. La espectrometría de masas, se observa el ión molecular ( $m/z$ ) = 161

### 3.2 Caracterización electroquímica

Las propiedades electroquímicas de **1** y **3** en solución de DMF se estudiaron por VC, usando NaClO<sub>4</sub> como electrolito soporte, carbono vítreo como material del electrodo de trabajo y una chapa de Pt como

contraelectrodo. Como electrodo de referencia se utilizó  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3(\text{ACN})$  y los potenciales fueron referenciados al par Ferrocinio/Ferroceno ( $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ).



**Figura 2.** VC de **1** (10,6 mM) (—) y **3** (10,3 mM) (—). Solvente: DMF. Electrolito soporte:  $\text{NaClO}_4$  (0,1M).  $v_b=200$  mV/s. Barrido anódico.

En la Tabla 1 se muestran los datos electroquímicos para **1** y **3**.

**Tabla 1.** Potencial de onda media electroquímicos (V) frente a ( $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ) para **1** y **3** en solución de DMF y energías del LUMO (eV) estimadas a partir de los datos de la voltamperometría cíclica (Ec. 1).

Muestra	$E^{1/2}_{\text{red1}}$ (V)	$E^{1/2}_{\text{red2}}$ (V)	$E_{\text{LUMO}}$ (eV)
Isatina	-1,24	-1,62	-3,60
NMI	-1,30	-1,79	-3,54

Los VsCs medidos para **1** y **3** se muestran en la Fig. 2. **3** presenta dos ondas de reducción reversibles (dos cuplas redox) con  $E^{1/2}_{\text{red}} = -1,30$  y  $-1,79$  V (vs.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ). Estos procesos de reducción ocurren a potenciales un poco más negativos que los correspondientes procesos de **1** ( $E^{1/2}_{\text{red}} = -1,24$  y  $-1,62$  V, vs.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ). A partir de estos datos se pueden estimar los valores de energía del LUMO mediante la siguiente aproximación (Ec. 1). [10]

$$E_{\text{LUMO}} = -4,84 \text{ eV} - E^{1/2}_{\text{red1}} (\text{V}) \quad (1)$$

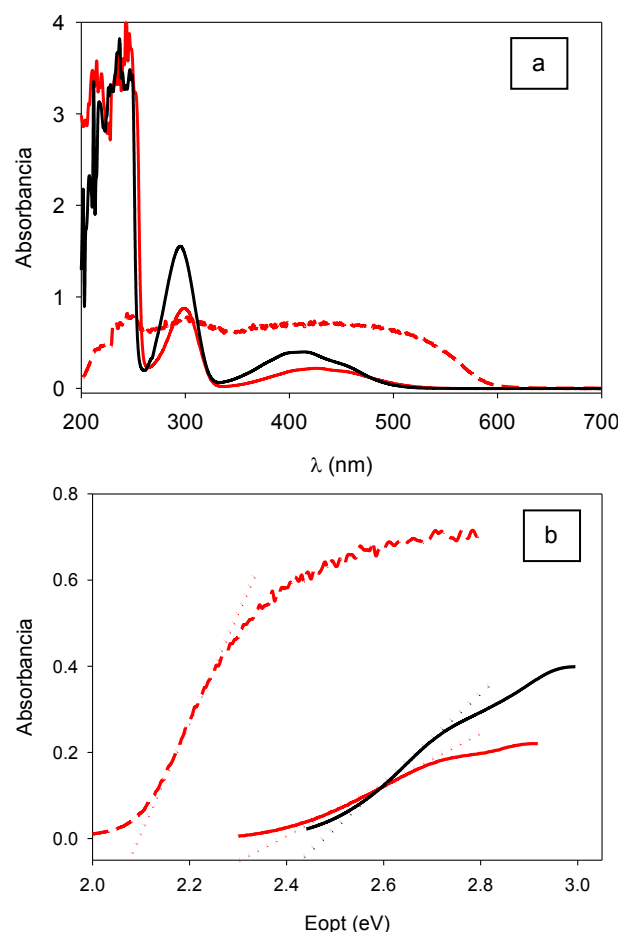
donde  $E^{1/2}_{\text{red1}}$  (V) es el valor del potencial de onda media (punto medio entre los potenciales de los dos picos de la cupla redox) para el primer proceso de reducción medido vs. el  $E^{1/2}$  de la cupla  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ .

De acuerdo con los valores para los  $E^{1/2}$  medidos desde los VsCs (Tabla 1) se estimó que la energía del LUMO de **1** es  $-3,60$  eV y  $-3,54$  eV para **3**.

La ligeramente mayor estabilidad del LUMO de **1** frente a **3** es consecuencia de la presencia de un sustituyente ( $-\text{CH}_3$ ) donador de electrones en **3** que explica la diferencia observada entre los potenciales  $E^{1/2}_{\text{red1}}$  para las cuplas redox (Fig. 1 y Tabla 1) de ambos compuestos comparados.

### 3.3 Espectroscopía UV-Vis

Se registraron los espectros de absorción UV-Vis de **3** en solución de ACN y del monocristal por reflectancia difusa. Los espectros obtenidos se muestran en la Fig. 3a.



**Figura 3.** a. Espectros UV-Vis de **1** (0,074 mM) (—) y de **3** (0,047 mM) (—) en solución de ACN, y del monocristal de **3** por reflectancia difusa (---). b. Estimación del  $E_{\text{opt}}$  (eV) extrapolado a cero de la banda de menor energía del espectro UV-Vis de **1** y **3** (líneas punteadas).

El espectro UV-Vis de **3** presenta las mismas cuatro bandas características de **1**, pero ligeramente desplazadas a mayores longitudes de onda. El espectro del monocristal de **3** presenta un efecto batocrómico en comparación con el de **3** en solución. La banda de menor energía para el monocristal de **3** presenta un marcado carácter de transferencia de carga intramolecular.

El *band gap* óptico ( $E_{\text{opt}}$ ), se determina desde las medidas espectrofotométricas. La extrapolación del tramo lineal de la falda de la banda de menor energía del espectro de absorción hasta el punto de corte con el eje de abscisas. Con ese valor de longitud de onda, el  $E_{\text{opt}}$ , se obtiene con la siguiente aproximación (Ec. 2). [11]

$$E_{\text{opt}} (\text{eV}) = 1240/\lambda (\text{nm}) \quad (2)$$

La Ec. 2 procede de la sustitución de las constantes en la expresión  $E = hc/\lambda$ , donde  $h$  es la constante de

Planck,  $c$  la velocidad de la luz en el vacío y  $\lambda$  la longitud de onda.

En la Tabla 2 se tabulan los valores  $E_{opt}$  para **1** y **3** calculados a partir de los espectros UV-Vis.

**Tabla 2** Longitudes de onda  $\lambda$  (nm) y *band gap* óptico ( $E_{opt}$ ) (eV) de la banda de menor energía del espectro de absorción (Ec. 2)

	$\lambda_{max}$ absorción (nm)		$E_{opt}$ (eV)	
	Solución	Monocristal	Solución	Monocristal
isatina	414	—	2,42	—
NMI	424	442	2,30	2,06

A partir de la extrapolación de la banda de menor energía (**Fig. 3b**) se estimó el  $E_{opt}$ , resultando 2,42, 2,30 y 2,06 eV para **1** y **3** en solución y para el monocristal de **3**, respectivamente. Estos resultados muestran una reducción de la brecha energética entre los orbitales moleculares de frontera (HOMO-LUMO) de **3** con respecto a **1**.

### 3.4 Estructura cristalina

Se determinó la estructura cristalina del producto de la EPC por difracción de rayos X del monocristal.



**Figura 4.** Gráfico de la estructura molecular de NMI obtenida mediante difracción de Rayos X mostrando el desplazamiento elipsoidal de los átomos diferentes de H al nivel de probabilidad del 40%.

En la Fig. 4 se muestra el gráfico de la molécula de **3**. Se observa que en el cristal la molécula de **3** adopta una configuración plana, y que en la red cristalina las moléculas se encuentran organizadas como dímeros, en forma paralela, con una rotación de 90° entre cada molécula del dímero. La distancia entre planos moleculares es de 3,4 Angstroms. Esta separación indica un solapamiento de las transiciones pi-pi intermoleculares.

### 4. Conclusiones

El compuesto **3** se sintetizó con rendimiento molar y eficiencia de corriente prácticamente cuantitativos por un nuevo método. Se investigó **3** para aplicaciones como dispositivo electrónico orgánico. Las mediciones de voltamperometría cíclica y espectroscopía UV-Vis se realizaron para estimar sus niveles de energía del orbital molecular LUMO y el *band gap* óptico, respectivamente. **3** presentó características propias de

un semiconductor tipo n, que indican su capacidad para el transporte de electrones.

### Agradecimientos

Agradecemos las medidas de difracción de rayos-x realizadas por el Dr. Oscar Enrique Piro del Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata and IFLP (CONICET, UNLP), C. C. 67, 1900 La Plata, Argentina.

### Referencias

- [1] M. Mas-Torrent, C. Rovira. *Chem. Soc. Rev.* **37** (2008), 827-838.
- [2] A. Shafiee, M.M. Salleh, M. Yahaya. *Sains Malays.* **40(2)** (2011), 173-176.
- [3] Y. Wakayama, R. Hayakawa, H. -S. Seo. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **15** (2014), 024202.
- [4] A. Facchetti, M. -H. Yoon, Ch. L. Stern, H. E. Katz, T. J. Marks. *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** (2003), 3900-3903.
- [5] D. Izuhara, T. Swager. *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009), 17724-17725.
- [6] L. Leonat, G. Sbarcea, I. V. Branzoi. *U.P.B. Sci. Bull. Series B* **75** (2013), 111-118.
- [7] D. R. T. Zahn, G. N. Gavrila, M. Gorgoi. *Chem. Phys.* **325** (2006), 99-112.
- [8] P. I. Djurovich, E. I. Mayo, S. R. Forrest, M. E. Thompson. *Org. Electron.* **10** (2009), 515-520.
- [9] G. M. Sheldrick, SHELXS-97 Program for Crystal Structure Resolution, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [10] R. Ortiz, J. Casado, V. Hernández, J. T. Navarrete, J. A. Letizia, M. A. Ratner, A. Facchetti, T. J. Marks. *Chem. Eur. J.* **15** (2009), 5023- 5039.
- [11] G. Li, B. Zhao, Ch. Kang, Z. Lu, C. Li, H. Dong, W. Hu, H. Wu, Z. Bo. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7(20)** (2015), 10710-10717.